




CO GAS SENSOR

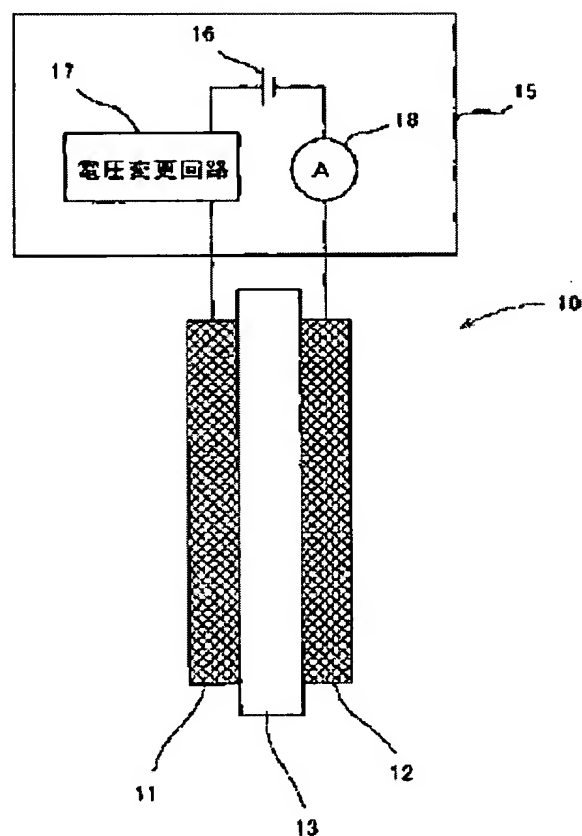
Patent number: JP2001041926
Publication date: 2001-02-16
Inventor: NAKADA TOSHIHIDE; AKITA HIDEMI; SAGUCHI KATSUHIKO; KUNIMATSU KEIJI
Applicant: EQUOS RES CO LTD
Classification:
- international: G01N27/416; B01J23/42; B01J23/46; G01N27/41; H01M8/04
- european:
Application number: JP19990214498 19990729
Priority number(s): JP19990214498 19990729

Also published as:

 US6488836 (B1)
 DE10037233 (A)
 CA2314726 (A1)

Report a data error he**Abstract of JP2001041926**

PROBLEM TO BE SOLVED: To especially achieve the reduction of a response current in a CO gas sensor of novel constitution. **SOLUTION:** A CO gas sensor is equipped with a detection part constituted by holding a solid electrolyte film between a detection electrode and an opposed electrode, and a voltage applying device for applying voltage across the detection electrode 11 and the opposed electrode 12 and changing this voltage. The detection electrode 11 is constituted by adding a first electrochemically active catalyst to a conductive porous base material, and forming a reaction layer having a thickness of 3 nm-15 μ m on the base material in a density of 1 ng/cm². The opposed electrode 12 is constituted by supporting a second electrochemically active catalyst on a conductive porous base material.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-41926

(P 2 0 0 1 - 4 1 9 2 6 A)

(43) 公開日 平成13年2月16日(2001.2.16)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G01N 27/416		G01N 27/46	331 4G069
B01J 23/42		B01J 23/42	M 5H027
23/46	301	23/46	301 M
G01N 27/41		H01M 8/04	Z
H01M 8/04		G01N 27/46	325 D
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全11頁)			

(21) 出願番号 特願平11-214498

(22) 出願日 平成11年7月29日(1999.7.29)

(71) 出願人 591261509

株式会社エクス・リサーチ
東京都千代田区外神田2丁目19番12号

(72) 発明者 中田 俊秀

東京都千代田区外神田2丁目19番12号 株
式会社エクス・リサーチ内

(72) 発明者 秋田 英美

東京都千代田区外神田2丁目19番12号 株
式会社エクス・リサーチ内

(74) 代理人 100095577

弁理士 小西 富雅

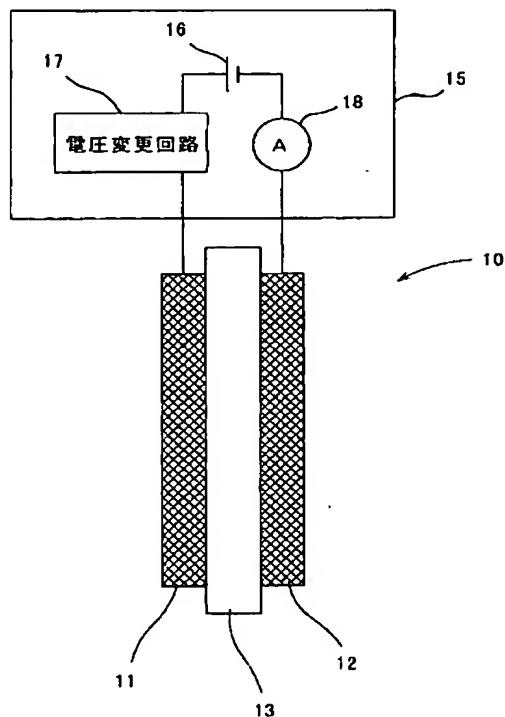
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 COガスセンサ

(57) 【要約】

【目的】 新規構成のCOガスセンサを提供する。このCOガスセンサにおいては特に応答電流の低減を図る。

【構成】 検出電極と対向電極とで固体電解質膜を挟んでなる検出部と、検出電極と対向電極との間に電圧を印加しかつ該電圧を変化させる電圧印加装置とを備えてなるCOガスセンサにおいて、検出電極は導電性のポーラスな基材に、電気化学的に活性な第1の触媒を含んでなり、 $1 \text{ ng/cm}^2 \sim 100 \mu\text{g/cm}^2$ の密度で0.3 nm \sim 15 μm の厚さを有する反応層が形成された構成とし、対極電極は導電性のポーラスな基材に電気化学的に活性な第2の触媒が担持された構成とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 検出電極と対向電極とで固体電解質膜を挟んでなる検出部と、前記検出電極と対向電極との間に電圧を印加しかつ該電圧を変化させる電圧印加装置とを備えてなるCOガスセンサにおいて、前記検出電極は導電性のポーラスな基材に、電気化学的に活性な第1の触媒を含んでなり、 $1\text{ ng/cm}^2 \sim 100\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ の密度で $0.3\text{ nm} \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する反応層が形成され、前記対極電極は導電性のポーラスな基材に、電気化学的に活性な第2の触媒が担持されている、ことを特徴とするCOガスセンサ。

【請求項2】 前記第1の触媒及び第2の触媒はPt、Au、Cu、Ni、Pd、Ag、Rh、Ruから選ばれた1種以上の金属又は選ばれた1種以上の金属の合金を含んでなる、ことを特徴とする請求項1に記載のCOガスセンサ。

【請求項3】 前記第1の触媒はPtからなり、前記第2の触媒はPt-Ruからなる、ことを特徴とする請求項1に記載のCOガスセンサ。

【請求項4】 前記第2の触媒を含んでなる第2の反応層が前記対向電極の基材に形成され、該第2の反応層における第2の触媒の総重量は前記検出電極の反応層に含まれる第1の触媒の総重量の $10 \sim 1000$ 倍である、ことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のCOガスセンサ。

【請求項5】 前記対向電極の電気化学的に活性な面積は前記検出電極の電気化学的に活性な面積の $10 \sim 1000$ 倍である、ことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のCOガスセンサ。

【請求項6】 前記検出電極の基材は $10 \sim 90\%$ の空孔率を有し、その平均空孔径は $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である、ことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のCOガスセンサ。

【請求項7】 前記検出電極には拡散制御膜が設けられている、ことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のCOガスセンサ。

【請求項8】 検出電極と対向電極とで固体電解質膜を挟んでなる検出部と、前記検出電極と対向電極との間にCO酸化電位とCO吸着電位とを印加する電圧印加装置とを備えてなるCOガスセンサにおいて、前記CO酸化電位から前記CO吸着電位に変化させたとき前記検出電極と前記対向電極との間に流れる電流値が $0.001\text{ mA/cm}^2 \sim 1\text{ A/cm}^2$ であることを特徴とするCOガスセンサ。

【請求項9】 前記電流値が $0.01\text{ mA/cm}^2 \sim 0.1\text{ A/cm}^2$ であることを特徴とする請求項8に記載のCOガスセンサ。

【請求項10】 前記電流値が $0.1\text{ mA/cm}^2 \sim 0.01\text{ A/cm}^2$ であることを特徴とする請求項8に

記載のCOガスセンサ。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載のCOガスセンサを備えた燃料電池装置。

【請求項12】 検出電極と対向電極との間に電解質を介在させてなる検出部と、前記検出電極と対向電極との間に電圧を印加しかつ該電圧を変化させる電圧印加装置とを備えてなるCOガスセンサにおいて、前記検出電極は電気化学的に不活性で、導電性を有しかつポーラスな基材と、

該基材に形成された反応層であって、電気化学的に活性な第1の材料を含んでなり、 $1\text{ ng/cm}^2 \sim 100\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ の密度で $0.3\text{ nm} \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する反応層と、

を備えてなることを特徴とするCOガスセンサ。

【請求項13】 COガスセンサ用の検出電極であって、

前記検出電極は電気化学的に不活性で、導電性を有しかつポーラスな基材と、

該基材に形成された反応層であって、電気化学的に活性な第1の材料を含んでなり、 $1\text{ ng/cm}^2 \sim 100\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ の密度で $0.3\text{ nm} \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する反応層と、

を備えてなることを特徴とする検出電極。

【請求項14】 COガスセンサ用の対向電極であって、

該対向電極は電気化学的に不活性で、導電性を有しかつポーラスな基材と、該基材に担持されたPt-Ru触媒とを備えてなる、ことを特徴とする対向電極。

【請求項15】 検出電極と対向電極のみにパルス電圧が印加される、ことを特徴とするCOガスセンサ。

【請求項16】 検出電極と対向電極とで固体電解質膜を挟んでなる検出部と、前記検出電極と対向電極との間に電圧を印加しかつ該電圧を変化させる電圧印加装置とを備えてなるCOガスセンサにおいて、

前記検出電極は導電性のポーラスな基材に、電気化学的に活性な第1の材料を含んでなり、 $1\text{ ng/cm}^2 \sim 100\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ の密度で $0.3\text{ nm} \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する反応層が形成され、

前記対極電極は導電性のポーラスな基材に、電気化学的に活性な第2の材料が担持されている、ことを特徴とするCOガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明はCOガスセンサに関する。この発明のCOガスセンサは水素ガスリッチな雰囲気中において微量なCOガス濃度を検出するのに適しており、メタノール改質ガスを燃料ガスとして使用する燃料電池等において好適に使用される。

【0002】

【従来の技術】 国際公開第WO97/40371号公報

において、新規なガスセンサが提案されている。このガスセンサにおいてパルス法を実行するときの原理を図 1 ～ 3 に基づいて説明する。図 1 に示すように、この CO ガスセンサは検出電極 1 と対向電極 2 との間に電解質膜 3 を介在させた構成である。センサ制御部 5 により、検出電極 1 側に正の電圧を印加する。図 2 の上段に示すように比較的高い CO 酸化電位から比較的低い CO 吸着電位まで検出電極に印加する電圧を変化すると、同図下段に示すように、過渡電流（応答電流）が流れる。この応答電流の減少率は被検ガス中の CO 濃度に対応している。即ち、CO 濃度が高くなるにつれ応答電流の減少率が大きくなる。そこで、図 3 に示すように、電流減少率と CO 濃度との関係を示す検量線を予め求めておき、測定した電流減少率を検量線に対照させることにより CO 濃度を特定することができる。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記ガスセンサを改良すべく鋭意検討を行ってきた。その結果、上記ガスセンサには次なる解決すべき課題があることに気がついた。検出電極と対向電極間に流れる応答電流が大きいと素子の劣化が進行し、その性能が低下する。CO ガスに対する感度を向上する。温度や湿度などの環境に鈍感なセンサとする。即ち、広い温度範囲及び湿度範囲で測定が可能な CO センサを得る。従来例の CO センサでは参照電極を用いていた。しかし、部品点数削減による小型軽量化ひいては製造原価を低下させる見地から、この参照電極は省略することが望ましい。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】この発明は上記課題の少なくとも 1 つを解決することを目的とし、その構成は次の通りである。検出電極と対向電極とで固体電解質膜を挟んでなる検出部と、前記検出電極と対向電極との間に電圧を印加しかつ該電圧を変化させる電圧印加装置とを備えてなる CO ガスセンサにおいて、前記検出電極は導電性のポーラスな基材に、電気化学的に活性な第 1 の触媒を含んでなり、 $1 \text{ ng/cm}^2 \sim 100 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ の密度で $0.3 \text{ nm} \sim 15 \text{ } \mu\text{m}$ の厚さを有する反応層が形成され、前記対向電極は導電性のポーラスな基材に、電気化学的に活性な第 2 の触媒が担持されている、ことを特徴とする CO ガスセンサ。

【 0 0 0 5 】このように構成された CO ガスセンサによれば、検出電極と対向電極との間に流れる電流を可及的に小さくすることができる。従って、センサ内の温度上昇やそれに起因する電解質膜の乾燥を防止でき、センサの寿命が長くなる。電流が小さくできるので、CO ガスに対する感度も向上する。また、CO ガスセンサが有効に動作する温度範囲及び湿度範囲が広がる。さらには、参照電極を省略しても安定して CO ガスの測定が可能になる。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態につき説明する。図 4 はこの発明の CO ガスセンサ 10 の基本的な構成を示している。以下、各構成要素について説明する。

検出電極 11

検出電極 11 はポーラスな基材と反応層から構成される。ここに、基材は導電性でありかつ電気化学的に不活性であれば任意の材料を用いることができる。かかる基材の材料として、導電性カーボン等を挙げることができる。電気化学的に不活性とはセンサ印加電圧の範囲内では CO や水素との間に電荷の授受がないことをいう。基材をポーラス（多孔質）としたのは、より少ない体積でより多くの表面積を得、もって当該表面により多くの触媒を担持させるためである。基材の空孔率は $10 \sim 90\%$ とすることが好ましい。更に好ましくは $20 \sim 60\%$ であり、更に更に好ましくは $35 \sim 45\%$ である。基材の平均孔径は $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ } \mu\text{m}$ とすることが好ましい。更に好ましくは $1 \text{ nm} \sim 1 \text{ } \mu\text{m}$ であり、更に更に好ましくは $10 \text{ nm} \sim 0.3 \text{ } \mu\text{m}$ である。

【 0 0 0 7 】反応層は電気化学的に活性な第 1 の材料を含む第 1 の触媒を含んでいる。かかる触媒表面においてセンサ印加電圧の範囲内で CO の吸着、酸化及び H_2 の酸化が行われている。従って、触媒が実質的な電極の働きをしている。この点、従来技術（WO 97/40371 号公報）に開示の検出電極では白金そのものを電極の基材とした例も開示されている。本願発明で触媒を用いるのは、より小さな重量でより大きな電気化学的に活性な面積、即ち CO や H_2 を電気化学的に吸着、酸化できる面積を得るためである。これにより、高重量でかつ高価な第 1 の触媒材料の使用量を少なくすることができる。第 1 の触媒を構成する第 1 の材料には Pt、Au、Cu、Ni、Pd、Ag、Rh、Ru から選ばれる 1 種以上の金属又は選ばれた 1 種以上の金属の合金を含んでなるものを使用できる。中でも、Pt が好ましい。かかる材料の微粉末であれば、触媒として販売されていなくても、本願発明でいうところの触媒に含まれる。即ち、金属単体からなる電極に比べて、基材に担持させることにより、より小さな重量でより大きな電気化学的に活性な面積、即ち CO や H_2 を電気化学的に吸着、酸化できる面積を得られるものであればよい。

【 0 0 0 8 】第 1 の触媒の密度は、本発明者らの検討によれば、 $1 \text{ ng/cm}^2 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ とすることが好ましい。第 1 の触媒の密度が 1 ng/cm^2 未満であると応答電流が安定せず、また 10 mg/cm^2 を超えると応答電流が大きくなりすぎてそれぞれ好ましくない。第 1 の触媒の更に好ましい密度は $10 \text{ ng/cm}^2 \sim 1 \text{ mg/cm}^2$ であり、更に更に好ましくは $0.1 \text{ } \mu\text{g/cm}^2 \sim 10 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ である。なお、上記解決手段では $100 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ を第 1 の触媒の密度の上限としているが、これは、比較例との対比において求めた

値である。COセンサとしての実用を考えると、既述のように、 $1\text{ ng/cm}^2 \sim 10\text{ mg/cm}^2$ とすることが好ましい。第1の触媒の担持量でより重要なことは、その総担持量、即ちその総面積を制御することによりセンサに流れる応答電流の量を制御することである。COに対する感度、耐久性等を向上するためには応答電流を小さくすることが好ましい。従って、検出電極11においてその電気化学的に有効な電極面積を規定する第1の触媒の担持量は少ないほど良いこととなる。

【0009】上記においては、触媒の担持量を基材の単位面積当たりの重量、即ち密度で規定した。触媒によっては、その単位重量当たりの表面積が異なる場合があるので、以下、表面積を基準にその配合量を規定すると次のようになる。即ち、基材に対する反応層の比表面積は基材：触媒＝1：0.001～100であることが好ましい。更に好ましくは比表面積を基材：触媒＝1：0.01～10とする。更に更に好ましくは比表面積を基材：触媒＝1：0.1～1とする。ここで、比表面積とは基材の単位面積と該単位面積当たりに担持されている触媒の総表面積との比である。

【0010】反応層の厚さは0.3nm～1cmとすることが好ましい。反応層の厚さが0.3nm未満であると、反応層を構成する触媒によっても電気化学的に活性な表面積が十分に得られない。また反応層の厚さが1cmを超えると、反応層内へ被検ガスが十分に拡散しないおそれがある。即ち、CO濃度が変化したときにもその被検ガスが反応層内へ迅速かつ均一に拡散しないおそれがある。反応層の更に好ましい厚さは1μm～1mmであり、更に更に好ましくは5μm～10μmである。なお、上記解決手段では反応層の厚さを0.3nm～15μmとしているが、これは比較例との対比において定められた数値である。このように検出電極11の反応層を薄くすることにより、検出電極11の表面積（担持されている触媒の総面積）を小さくする作用もある。COガスセンサとしての実用を考えると、既述のように検出電極11の反応層の厚さは0.3nm～1cmとすることが好ましい。

【0011】対向電極12

対向電極12は導電性のポーラスな基材に電気化学的に活性な第2の材料を含む第2の触媒を担持させた構成である。基材には検出電極と同じものを使用できる。また、部品の共通化の点から基材は検出電極と同じものを用いることが好ましい。第2の触媒を構成する第2の材料には、第1の触媒を構成する第1の材料と同様に、Pt、Au、Cu、Ni、Pd、Ag、Rh、Ruから選ばれる1種以上の金属又は選ばれた1種以上の金属の合金を用いることができる。かかる触媒は基材へ全体的に分散しても良いし、第1の触媒と同様に、基材上に反応層を形成する構成としても良い。

【0012】この第2の触媒も、検出電極における第1

の触媒と同様に、その表面において図1に示すように電荷の授受が行われる。従って、第2の触媒は実質的な電極の働きをしている。本願発明で触媒を用いるのは、より小さな体積でより大きな電気化学的に活性な面積、即ち H^+ を電気化学的に還元できる面積を得るためである。これにより、高重量でかつ高価な第2の触媒材料の使用量を少なくすることができる。対向電極に担持される第2の触媒はCOを吸着し難いものとするのが好ましい。図1に示すように、水素の還元が行われる対向電極表面にCOが吸着していると、当該還元作用の妨げになるからである。かかる第2の触媒としてPt-Ru触媒を用いることができる。

【0013】第2の触媒の担持量は、本発明者らの検討によれば、 $1\text{ ng/cm}^2 \sim 10\text{ mg/cm}^2$ の範囲から任意に選択することができる。第2の触媒の担持量が少ないと、応答電流が安定しなくなるおそれがある。そこで、この発明では、第2の触媒の担持量（総量）を検出電極11における第1の触媒の担持量（総量）との比較でみることにした。

【0014】本発明者らの検討によれば、対向電極12に担持されるPt-Ru等の第2の触媒の総重量：検出電極11に担持される第1の触媒の総重量＝0.1～100000：1とすることが好ましい。更に好ましくは1～10000：1であり、更に更に好ましくは10～1000：1である。これはまた、対向電極12の電気化学的に有効（活性）な表面積と検出電極11における電気化学的に有効（活性）な表面積との関係でもある。即ち、各電極に担持される触媒の単位重量当たりの表面積が等しいと仮定して、対向電極12の電気化学的に有効な表面積：検出電極11の電気化学的に有効な表面積＝0.1～100000：1とすることが好ましい。更に好ましい面積比は1～10000：1であり、更に更に好ましくは10～1000：1である。

【0015】電解質膜13

電解質膜13は固体高分子材料、例えばフッ素系樹脂により形成されたプロトン伝導性のイオン交換膜である。例えば、ナフィオン（商品名：デュポン社）膜などを用いることができる。この電解質膜13はプロトンを移動させるため、湿潤状態が維持される必要がある。従って、COガスセンサ10を流れる電流が大きくなると発熱が生じ、電解質膜13が過度に乾燥するおそれがあるので好ましくない。また、COガスセンサ10の置かれる雰囲気湿度も電解質膜13の湿潤状態を維持する観点から重要である。この電解質膜13の膜厚は特に限定されない。電解質膜13の代わりに、硫酸水溶液などの電解液を用いることもできる。この場合は、電解液中に検出電極と対向電極とを浸漬することとなる。

【0016】拡散制御膜14（図5参照）

図5に示すように、拡散制御膜14を、反応層を覆うようにして、検出電極11の表面に設けることもできる。

この拡散制御膜 14 には多孔質膜（例えば基材と同じポラスカーボン）若しくは液膜（硫酸水溶液）を採用することができ、その膜厚は任意である。このような拡散制御膜 14 を設けることにより、センサの検出速度の律速を検出電極 11 の反応層上でのガス拡散速度に依存させることができる。この拡散制御膜 14 を省略した場合、検出環境の温度や湿度がナフィオン膜に影響し、当該ナフィオン膜でのイオン伝導速度がセンサの検出速度を規定するおそれがある。既述のようにこの発明は検出電極の反応層を最適化することによりセンサの能力を向上させようとするものであるため、反応層のパフォーマンスがセンサ全体のパフォーマンスに直接影響するようにすることが好ましい。

【0017】センサ制御部 15

電圧印加装置としてのセンサ制御部 15 は、直流電源 16、電圧変更回路 17 及び電流計 18 を備えている。電圧変更回路 17 は直流電源 16 の電圧を、例えば図 2 の上段に示す矩形波パルスのように、変更する。その高電位側が CO 酸化電位にあり、その低電位側が CO 吸着電位にあればパルス波形は特に制限されない。WO 97/40371 号公報に示される三角波や正弦波なども採用することができる。かかる電圧変更回路 17 には周知のパルス波形成回路を用いることができる。電流計 18 は、電圧が CO 酸化電位から CO 吸着電位に変化したときに流れる応答電流を検出する。

【0018】このようにして得られた応答電流から CO 濃度を演算により求める。演算を実行するときの原理としては①汎用検量線法、②ラングミュア型 CO 吸着の検量線法、③一定の電流減少率に達する時間の逆数と CO 濃度の関係による検量線法、④初期電流減少速度と CO 濃度との関係による検量線法などがある。詳しくは WO 97/40371 号公報を参照されたい。勿論、サイクリック・ボルタンメトリー法を実行することもできる。この場合は、電圧変更回路 17 により電圧を所定範囲内で掃引する。

【0019】得られた応答電流から CO 濃度を特定するための CO 濃度演算装置 20 を図 6 に示す。CO 濃度演算装置 20 は応答電流減少率演算回路 21、CPU 23 及びメモリ 25 を備えてなる。応答電流減少率演算回路 21 は電流計 18 で検出された応答電流の波形を解析し、その所定時間当たりの減少率を演算する。メモリ 25 には上記①～④のいずれかの検量線法を実行するため

に必要な検量線（図 3 参照）が例えばデータテーブルの形式で保存されている。メモリ 25 には、CPU 23 の動作を規定するコントロールプログラムも保存されている。CPU 23 はメモリ 25 に保存されている電流減少率-CO 濃度のデータテーブルを参照して応答電流減少率演算回路 21 で演算された電流減少率から CO 濃度を特定する。特定された CO 濃度はディスプレイや印刷装置などからなる表示装置 27 に表示される。また、CO 濃度演算装置 20 が燃料電池装置に組み付けられているときには、得られた CO 濃度が当該燃料電池装置の制御部に送られる。

【0020】図 7 には、この発明の CO ガスセンサ 10 を燃料電池装置に組み付けた例を示す。図 7 に示す燃料電池装置では、メタノールタンク 31 からポンプ 32 によりメタノールが、一方水タンク 30 からポンプ 36 により水がそれぞれ水/メタノールタンク 35 へ導入され、該タンク 35 から原料として水/メタノールがポンプ 34 により改質装置 33 に導入され、ここでメタノール改質ガス（ H_2 : 75%、 CO_2 : 25%、CO : 数 100 ppm）に改質される。改質ガスは CO 選択酸化部 37 へ送られて当該改質ガス中の CO が選択的に酸化され、燃料電池 38 へ送られる。CO 選択酸化部 37 から排出された燃料ガスの一部は CO ガスセンサ 10 へ送られてそこで燃料ガス中の CO 濃度が測定される。CO ガスセンサ 10 で検出された応答電流に基づき CO 濃度演算装置 20 が CO 濃度を演算する。得られた CO 濃度は燃料電池装置の主制御部 39 へ送られる。得られた CO 濃度に基づき主制御部 39 は CO 選択酸化部 37 の CO 酸化反応条件などを制御する。また、CO 濃度が所定の閾値を超えた場合には、燃料電池 38 への燃料ガスの供給を停止する。

【0021】

【実施例】次に、この発明の CO ガスセンサの好ましい実施例について説明する。なお、以下の説明で比較例とした CO ガスセンサであっても、充分実用に耐え得るものであり、その構成は本発明の従来例となるものではないことをはじめに断っておく。

【0022】実施例の CO ガスセンサと比較例の CO ガスセンサの構成は図 4 に示すものであり、各構成要素のスペックは表 1 に示す通りである。

【表 1】

項目		比較例	実施例
構成	検出電極	触媒材質	Pt
		担持量	$500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$
		反応層厚さ	$50 \sim 20 \mu\text{m}$
		比表面積	$200 \sim 100 \text{cm}^2/\text{cm}^2$
	対向電極	触媒材質	Pt
		担持量	$500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$
		反応層厚さ	$50 \sim 20 \mu\text{m}$
		比表面積	$200 \sim 100 \text{cm}^2/\text{cm}^2$
	電解質膜	材質	ナフィオン
		厚さ	$50 \mu\text{m}$
特性	応答電流		$1 \sim 0.1 \text{A}/\text{cm}^2$
	定量限界		20ppm
	動作可能温度範囲		$70 \sim 90^\circ\text{C}$
	動作可能湿度範囲		$40 \sim 100\% \text{RH}$

表において、各電極の比表面積は、電極の基材の単位面積に担持されている触媒の総表面積を示す。なお、実施例及び比較例においては、各電極の基材に Pt 触媒若しくは Pt-Ru 触媒を常法により塗布して基材の表面に反応層を形成する。その後、検出電極及び対向電極の各対向面間にナフィオン膜を挟み、全体をホットプレスしてセンサ検出部を形成する。各電極をセンサ制御部につ

ないで図 4 の構成の CO センサとした。

【 0 0 2 3 】 実施例と比較例との対比において、CO ガスセンサの検出電極の Pt 触媒の担持量は $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下とすることが好ましい。同じく検出電極の厚さは $15 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。対向電極に担持させる触媒は Pt-Ru とすることが好ましい。

【 0 0 2 4 】 図 8 は、実施例の構成において、検出電極の Pt 触媒担持量を変化させた場合の応答電流の値を示す。印加した CO 吸着電圧の電位は 0.2 V である。図 8 の結果から Pt 触媒の担持量は $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下とすることが好ましいことがわかる。更に好ましくは $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であり、更に更に好ましくは $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下である。

【 0 0 2 5 】 図 9 は実施例と比較例の CO ガスセンサにおける応答電流のプロファイルである。なお、CO ガス濃度は 100 ppm、温度 90°C 、湿度 20 mol %、圧力 1.5 気圧、流量 100 リットル/分の条件下で図 9 の結果は得られたものである。図 9 から明らかなように、実施例の CO ガスセンサの応答電流の値は $0.1 \text{mA}/\text{cm}^2 \sim 0.1 \text{A}/\text{cm}^2$ であり、比較例のそれに比べて $1/10 \sim 1/1000$ の大きさである。CO ガスセンサには少なくとも $1 \sim 2 \Omega$ 程度の内部抵抗があると考えられるが、このように応答電流の値が小さくなると、センサに内部抵抗があったとしても IR 損が殆どなくなる。図 10 は比較例と実施例の CO ガスセンサの印加電圧のプロファイルと過電圧のプロファイルとを示す。比較例の場合は、応答電流の値が大きいので印加した電圧のプロファイルと IR 損に起因する過電圧のプロファイルとで大きな乖離が見られる。このように、両者に乖離があると、CO 酸化や CO 吸着に必要な電位が設計通りに印加されないおそれがある。これを回避するた

め従来例では参照電極を追加していた。ところが、実施例の場合は、印加した電圧のプロファイルと過電圧のプロファイルがほぼ一致する。その結果、対向電極の電位が安定し、参照電極の省略が可能になった。電流が小さくなって IR 損が無くなれば、CO ガスセンサ内での発熱も殆どなくなる。そのため、電解質膜の乾燥やその劣化を防止でき、CO ガスセンサの寿命を延ばすことが可能になる。

【 0 0 2 6 】 図 11 は比較例の CO ガスセンサと実施例の CO ガスセンサにおける検量線の例を示す。図からわかるように、比較例の CO ガスセンサの定量限界がほぼ 20 ppm であるのに対し、実施例の CO ガスセンサの定量限界はほぼ 1 ppm である。

【 0 0 2 7 】 図 12 は比較例の CO ガスセンサと実施例の CO ガスセンサとの温度依存性を示す。図から明らかなように、比較例の CO ガスセンサでは 90°C を超えるとセンサ出力が低下して使用に耐えなくなる。一方、実施例の CO ガスセンサでは 100°C までセンサ出力が安定している。図 12 において、縦軸のセンサ出力変化 (%) は、各温度において最初に矩形パルス印加したときの応答電流減少率を、 90°C のときの減少率を基準 (100%) として相対的に表したものである。図 12 の測定条件は CO 濃度: 100 ppm、湿度: 20 mol %、圧力: 1.5 気圧、流量: 100 リットル/分である。

【 0 0 2 8 】 図 13 は比較例の CO ガスセンサと実施例の CO ガスセンサとの湿度依存性を示す。図から明らかなように、比較例の CO ガスセンサでは 40 % RH 未満となるとセンサ出力が低下して使用に耐えなくなる。一方、実施例の CO ガスセンサでは 20 % RH までセンサ出力が安定している。図 13 において、縦軸のセンサ出力変化 (%) は、各湿度において最初に矩形パルス印加したときの応答電流減少率を、65 % RH のときの減少率を基準 (100%) として相対的に表したものである。図 13 の測定条件は CO 濃度: 100 ppm、温度: 90°C 、圧力: 1.5 気圧、流量: 100 リットル/分である。

【 0 0 2 9 】 温度範囲、湿度範囲の拡大は応答電流の低

20

30

40

50

減、検出電極の厚さの制限、対向電極の金属触媒の選択のいずれか1つ若しくは2つ以上がその要因として考えられる。

【0030】この発明は、上記発明の実施の形態及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲の記載を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

【0031】以下、次の事項を開示する。

(21) COガスセンサ用の検出電極であって、0.3nm~1cmの厚さの反応層を有する、ことを特徴とする検出電極。

(22) 前記反応層の厚さが1 μ m~1mmである、ことを特徴とする(21)に記載の検出電極。

(23) 前記反応層の厚さが5 μ m~10 μ mである、ことを特徴とする(21)に記載の検出電極。

(24) 前記反応層はPt、Au、Cu、Ni、Pd、Ag、Rh、Ruから選ばれる1種以上の金属又は選ばれた1種以上の金属の合金を含んでなる、ことを特徴とする(21)~(23)のいずれかに記載の検出電極。

(25) 前記反応層はPtを含んでなる、ことを特徴とする(24)に記載の検出電極。

(31) COガスセンサ用の検出電極であって、その基材が電気化学的に不活性で、導電性を有しかつポーラスな材料からなり、該基材の空孔率は10~90%であり、平均空孔径は1nm~100 μ mであることを特徴とする検出電極。

(32) 前記空孔率は20~60%であり、平均空孔径は1nm~1 μ mであることを特徴とする(31)に記載の検出電極。

(33) 前記空孔率は35~45%であり、平均空孔径は10nm~0.3 μ mであることを特徴とする(31)に記載の検出電極。

(34) 前記基材は導電性カーボンからなる、ことを特徴とする(31)~(33)のいずれかに記載の検出電極。

(41) COガスセンサ用の検出電極であって、該検出電極は電気化学的に不活性で、導電性を有しかつポーラスな材料からなる基材と、該基材に1ng/cm²~10mg/cm²担持された電気化学的に活性な第1の材料とを備えてなる、ことを特徴とする検出電極。

(42) 前記第1の材料の担持量は10ng/cm²~1mg/cm²である、ことを特徴とする(41)に記載の検出電極。

(43) 前記第1の材料の担持量は0.1 μ g/cm²~10 μ g/cm²である、ことを特徴とする(41)に記載の検出電極。

(44) COガスセンサ用の検出電極であって、該検出電極は電気化学的に不活性で、導電性を有しかつポーラスな材料からなる基材と、電気化学的に活性な第1の

材料を含んでなる第1の反応層とを備えてなり、前記基材に対する前記第1の反応層の比表面積は基材：第1の材料=1：0.001~100である、ことを特徴とする検出電極。

(45) 前記比表面積は基材：第1の材料=1：0.01~10である、ことを特徴とする(44)に記載の検出電極。

(46) 前記比表面積は基材：第1の材料=1：0.1~1である、ことを特徴とする(44)に記載の検出電極。

(47) 前記第1の材料はPt、Au、Cu、Ni、Pd、Ag、Rh、Ruから選ばれる1種以上の金属又は選ばれた1種以上の金属の合金を含んでなる、ことを特徴とする(41)~(46)のいずれかに記載の検出電極。

(48) 前記第1の材料はPtを含んでなる、ことを特徴とする(47)に記載の検出電極。

(51) (21)~(25)の記載から選ばれる1つの要件、(31)~(33)の記載から選ばれる1つの要件、(41)~(48)の記載から選ばれる1つの要件のうち少なくとも2つの要件を具備してなる検出電極。

(52) (21)~(51)のいずれかに記載の検出電極を備えてなるCOセンサ。

(53) (52)に記載のCOセンサを備えてなる燃料電池装置。

(61) COガスセンサ用の対向電極であって、該対向電極は電気化学的に不活性で、導電性を有しかつポーラスな基材と、該基材に担持された比較的COを吸着しがたい第2の材料とを備えてなり、前記第2の材料は、

(41)~(48)のいずれかに記載の第1の材料と比較して、総重量比で0.1~100000倍配合されている、ことを特徴とする対向電極。

(62) 前記総重量比が1~10000倍である、ことを特徴とする(61)に記載の対向電極。

(63) 前記総重量比が10~1000倍である、ことを特徴とする(61)に記載の対向電極。

(64) COガスセンサ用の対向電極であって、該対向電極は電気化学的に不活性で、導電性を有しかつポーラスな基材と、該基材に担持された比較的COを吸着しがたい第2の材料とを備えてなり、該対向電極において電気化学的に活性な表面積は、(41)~(48)のいずれかに記載の検出電極と比較して、面積比で0.1~100000倍である、ことを特徴とする対向電極。

(65) 前記面積比が1~10000倍である、ことを特徴とする(64)に記載の対向電極。

(66) 前記面積比が10~1000倍である、ことを特徴とする(65)に記載の対向電極。

(67) 前記第2の材料はPt-Ru触媒からなる、ことを特徴とする(61)~(66)のいずれかに記載

の対向電極。

(71) (61)～(67)のいずれかに記載の対向電極を備えるCOセンサ。

(72) (71)に記載のCOセンサを備える燃料電池装置。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1はCOガスセンサの動作原理を説明する図である。

【図2】図2はパルス法における印加電圧と応答電流の関係を示す。

【図3】図3はCO濃度と応答電流の減少率との検量線を示す。

【図4】図4はこの発明のCOガスセンサの概略構成図である。

【図5】図5は同じく他のタイプのCOガスセンサの概略構成図である。

【図6】図6はCO濃度演算装置の構成を示すブロック図である。

【図7】図7はこの発明のCOガスセンサを組付けた燃料電池装置の構成を示すブロック図である。

【図8】図8は実施例のCOガスセンサにおけるPt触媒担持量と応答電流の大きさの関係を示すグラフである。

【図9】図9は比較例のCOガスセンサと実施例のCOガスセンサとの応答電流の大きさを比較した図である。

【図10】図10は比較例のCOガスセンサと実施例のCOガスセンサにおける印加電圧と過電圧のプロファイルを比較した図である。

【図11】図11は比較例のCOガスセンサと実施例のCOガスセンサの感度の違いを示すためにそれぞれの検量線を併記した図である。

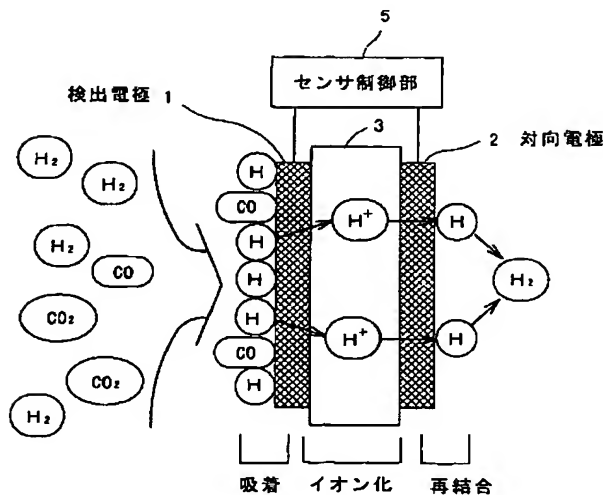
【図12】図12は比較例のCOガスセンサと実施例のCOガスセンサのそれぞれの温度依存性を示すグラフである。

【図13】図13は比較例のCOガスセンサと実施例のCOガスセンサのそれぞれの湿度依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

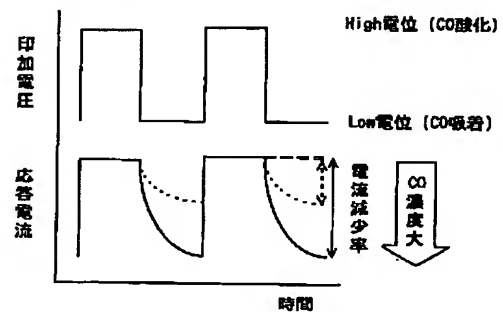
- 1、11 検出電極
- 2、12 対向電極
- 3、13 電解質膜
- 5、15 センサ制御部
- 10 COガスセンサ
- 14 拡散制御膜
- 20 CO濃度演算装置

【図1】



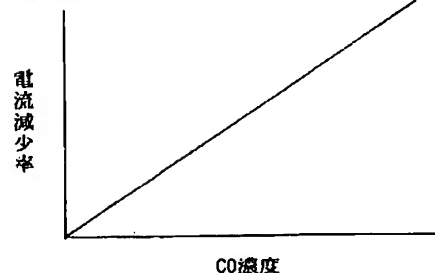
【図2】

センサ入出力信号

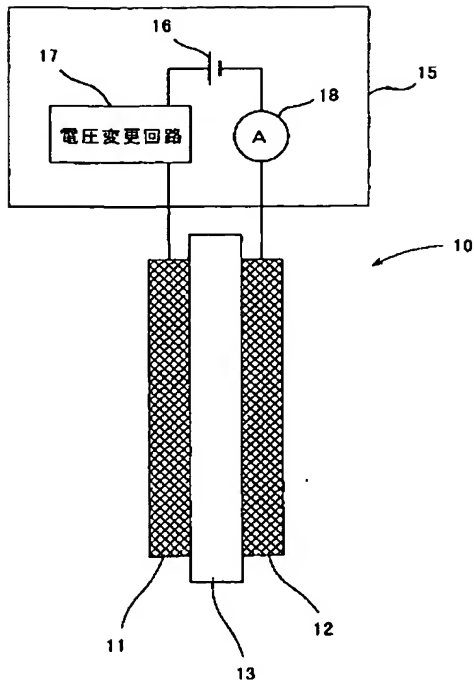


【図3】

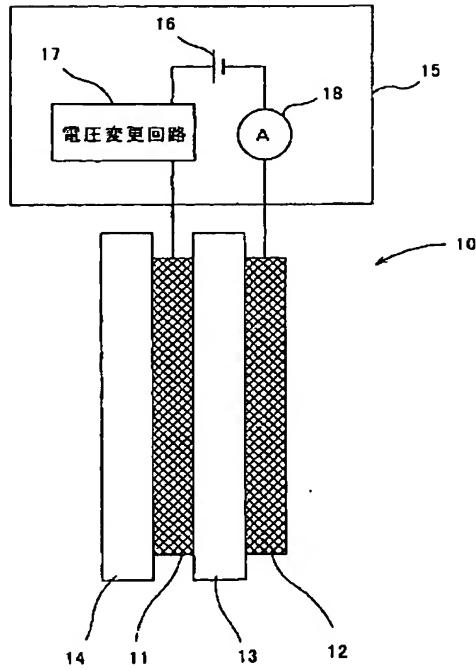
検量線



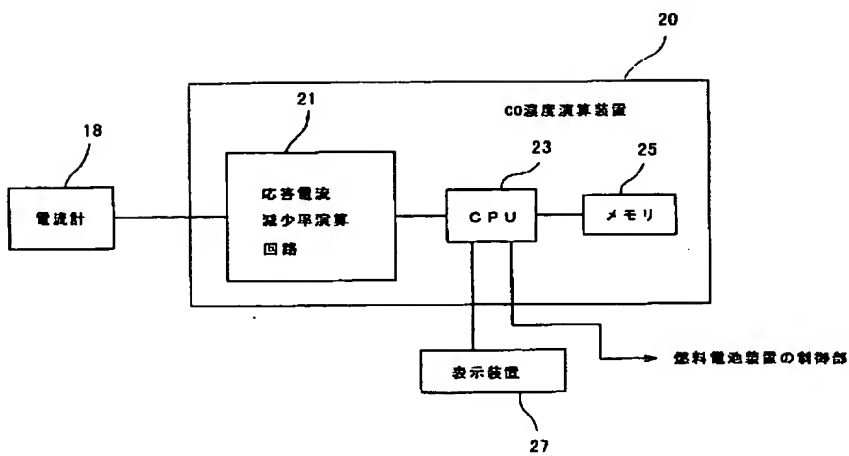
【図 4】



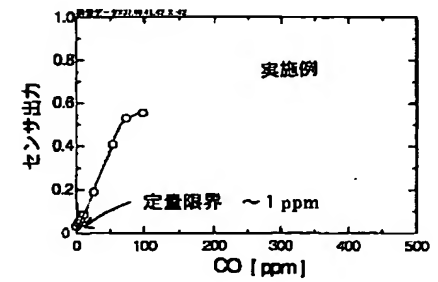
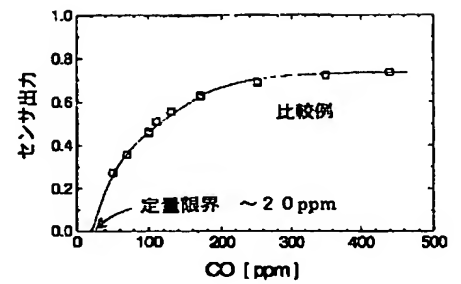
【図 5】



【図 6】

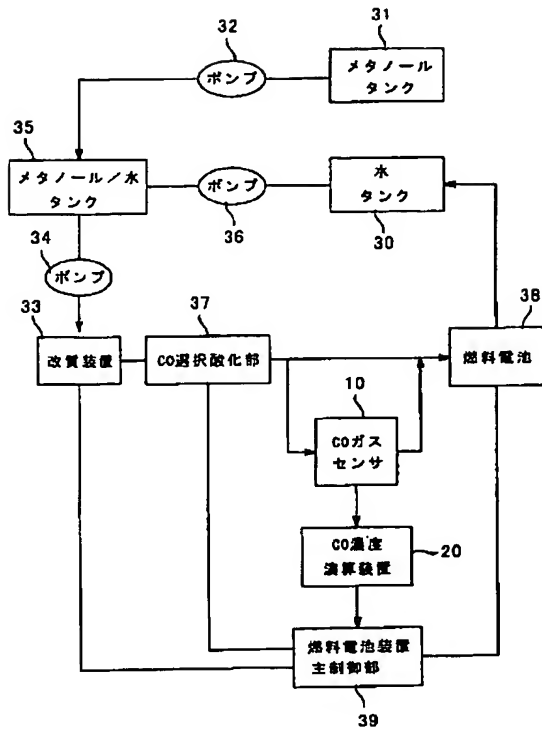


【図 11】

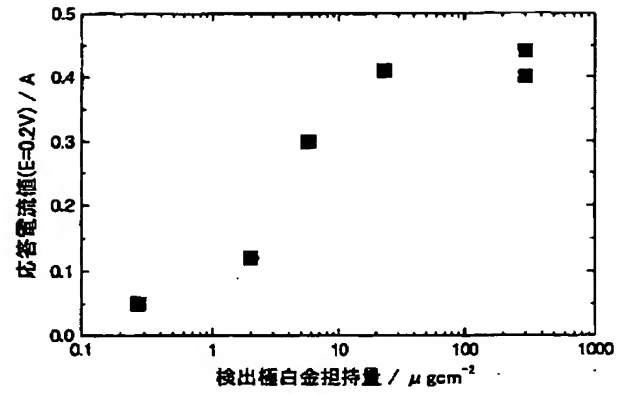


CO濃度検量線

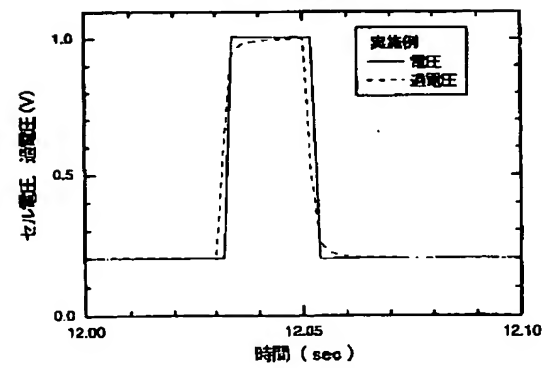
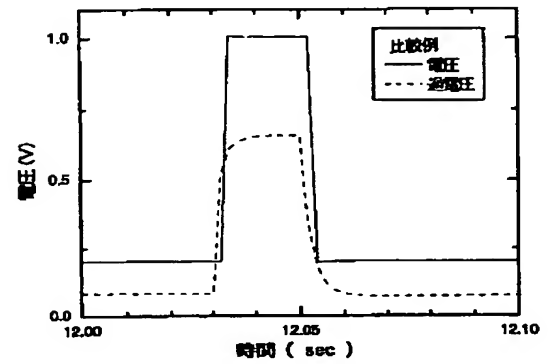
【図 7】



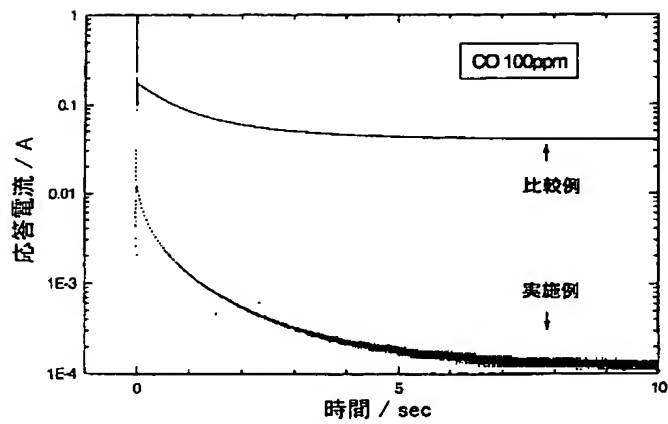
【図 8】



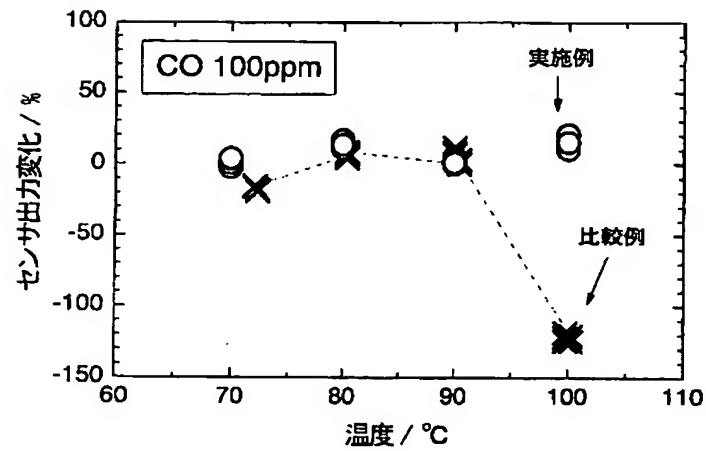
【図 10】



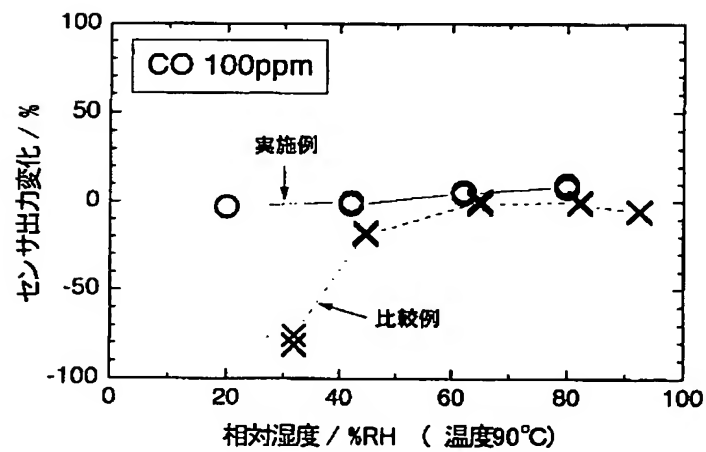
【図 9】



【図 12】



【図 13】



フロントページの続き

(72)発明者 佐口 勝彦
 東京都千代田区外神田 2 丁目19番12号 株
 式会社エクス・リサーチ内
 (72)発明者 国松 敬二
 東京都千代田区外神田 2 丁目19番12号 株
 式会社エクス・リサーチ内

Fターム(参考) 4G069 AA15 BB02A BC31A BC32A
 BC33A BC68A BC70A BC70B
 BC71A BC72A BC75A BC75B
 CD08
 5H027 AA02 KK31